

## CRYSTAL RESONATOR AND ITS MANUFACTURING METHOD

**Publication number:** JP2003234632

**Publication date:** 2003-08-22

**Inventor:** CHIBA KEIKO

**Applicant:** CANON KK

**Classification:**

- **International:** H01L41/22; H01L41/08; H01L41/09; H01L41/18;  
H03H3/02; H03H9/19; H01L41/22; H01L41/08;  
H01L41/09; H01L41/18; H03H3/00; H03H9/00; (IPC1-  
7); H03H9/19; H01L41/08; H01L41/09; H01L41/18;  
H01L41/22; H03H3/02

- **European:**

**Application number:** JP20020032275 20020208

**Priority number(s):** JP20020032275 20020208

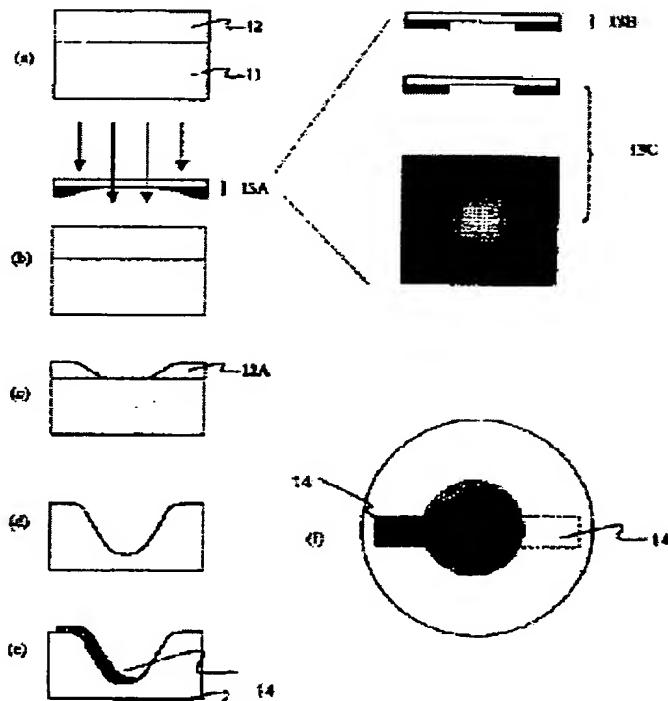
[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2003234632

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the sub vibration of a crystal made into a thin plate in order to increase sensitivity and to prevent the disconnection of an electrode as well.

**SOLUTION:** A crystal resonator is manufactured by forming a film composed of a photosensitive resin on a crystal blank, forming a desired shape by exposing the resin to exposure light by using a mask and etching the crystal blank by using the resin shape and is provided with a step shape having a smooth corner and a bevel work shape or a convex work shape. The transmissivity distribution of the exposure light transmitted through the mask is controlled.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-234632

(P2003-234632A)

(43) 公開日 平成15年8月22日 (2003.8.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

マーク<sup>\*</sup>(参考)

H 03 H 9/19

H 03 H 9/19

D 5 J 1 0 8

H 01 L 41/08

3/02

B

41/09

H 01 L 41/22

Z

41/18

41/18

1 0 1 A

41/22

41/08

Z

審査請求 未請求 請求項の数10 ○ L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-32275(P2002-32275)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22) 出願日

平成14年2月8日 (2002.2.8)

(72) 発明者 千葉 啓子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100086818

弁理士 高梨 幸雄

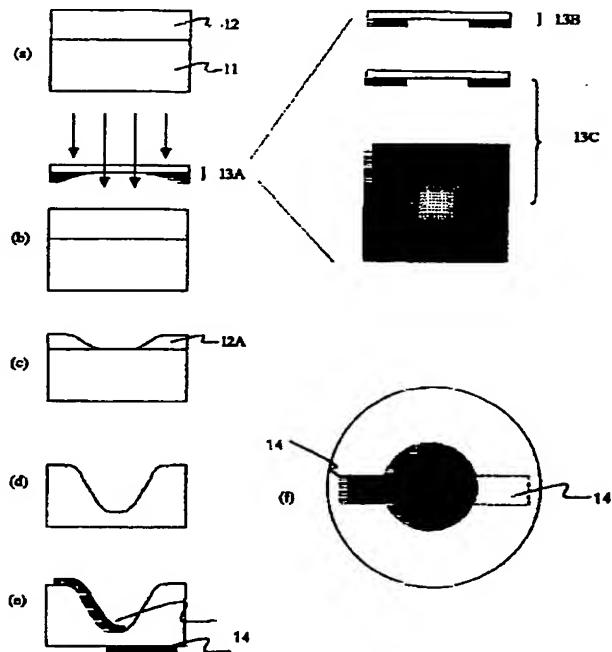
Fターム(参考) 5J108 AA01 BB02 CC03 DD02 KK01  
MM11 MM13

(54) 【発明の名称】 水晶振動子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高感度化のため、薄板化した水晶の、副振動を防ぎ、電極の断線もふせぐ。

【解決手段】 水晶素板上に感光性樹脂からなる被膜を形成し、マスクをもちいて露光光により前記樹脂を感光させることによって、所望の形状を形成し、前記樹脂形状を用いて水晶素板をエッチングし製造されたすべらかな角をもつ段差形状かつ／およびベベル加工形状または、コンベックス加工形状を持つことを特徴とする水晶振動子であって、前記マスクを透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】水晶素板上に感光性樹脂からなる被膜を形成し、マスクをもちいて露光光により前記樹脂を感光させることによって、所望の形状を形成し、前記樹脂形状を用いて水晶素板を加工する水晶振動子の製造方法であって、前記マスクを透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子の製造方法。

【請求項2】請求項1記載の水晶振動子の製造方法において、前記マスク上の露光光を制御する材料の濃度または厚さを変化させることにより、透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子の製造方法。

【請求項3】請求項1記載の水晶振動子の製造方法において、前記マスク上の露光光を制御する材料の面積を変化させることにより、透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子の製造方法。

【請求項4】請求項1、2又は3に記載の水晶素板上に感光性樹脂からなる被膜を形成し、マスクをもちいて露光光により前記樹脂を感光させることによって、所望の形状を形成し、前記樹脂形状を用いて水晶素板をエッチングし製造された段差を持つ水晶振動子であって、前記マスクを透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子。

【請求項5】請求項4記載の水晶振動子において、前記段差形状の角がすべらかに形成されていることを特徴とする水晶振動子。

【請求項6】水晶素板上に感光性樹脂からなる被膜を形成し、マスクをもちいて露光光により前記樹脂を感光させることによって、所望の形状を形成し、前記樹脂形状を用いて水晶素板をエッチングし製造されたベベル加工形状または、コンベックス加工形状を持つことを特徴とする水晶振動子であって、前記マスクを透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子。

【請求項7】水晶素板上に感光性樹脂からなる被膜を形成し、マスクをもちいて露光光により前記樹脂を感光させることによって、所望の形状を形成し、前記樹脂形状を用いて水晶素板をエッチングし製造されたすべらかな角をもつ段差形状とベベル加工形状または、コンベックス加工形状を持つことを特徴とする水晶振動子であって、前記マスクを透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子。

【請求項8】請求項1乃至7記載の水晶振動子の製造方法または水晶振動子を少なくとも1つ採用したことを特徴とするQCMセンサ。

【請求項9】請求項8記載のQCMセンサを少なくとも1つ採用したことを特徴とするバイオチップ。

【請求項10】請求項8記載のQCMセンサを複数個同一基板上に並べたことを特徴とするマルチチャンネルバイオチップ

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水晶振動子の製造方法、およびその水晶振動子、その水晶振動子を用いたQCM(Quartz Crystal Microbalance)およびバイオチップに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、通信機器の発達にともない高周波化、データー処理の高速化、大容量化に伴い、高周波圧電デバイスへの要望が大きくなっている。

【0003】また、重量変化にともなう周波数変換素子の周波数変化を測定する検出方法に関しても高感度化すなわち、高周波数化がのぞまれている。さらに、近年成長の著しいバイオの分野での生化学物質検出技術としても大きな期待が寄せられている。

【0004】これらの要望を満たすために、高周波圧電デバイスの検討が進められている。代表的なデバイスとして、表面弹性波素子(SAW)などの検討も多くすすめられているが、温度特性が安定している水晶振動子への期待も大きい。

【0005】水晶振動子は、周波数が厚さの関数となり、厚さが薄いほど、周波数は高くなるので、高周波化に適している。そのため、水晶の薄板化の検討がすすめられてきた。しかし、水晶の機械的強度から、研磨による機械加工は、厚さ30μm程度が限界であった。

【0006】そこで、半導体の微細加工技術を応用したリソグラフィー工程の応用が検討されていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】水晶振動子をリソグラフィー工程を介して作製する場合、通常の工程を図7(図7(a)→(e)または、(f)→(k))を用いて説明する。水晶素板71に感光性樹脂であるレジスト72を塗布する。

【0008】通常用いられるCrマスク73を水銀ランプ等でレジストを露光する。前記のレジストパターンを元に薬品を用いてエッチングしたり、プラズマなどを用いるドライエッチング装置を用いて水晶素板を加工する(図7(a)→(e))。また、レジストに耐薬品性やドライエッティング耐性が不十分な場合は、途中にエッチングマスク75として金属膜などを介し、水晶素板をエッチングする(図7(f)→(k))。

【0009】しかし、従来のリソグラフィー工程を用いて水晶を加工した場合以下の2つの問題が発生した。

【0010】水晶を振動子として用いる場合、両面に電極を作製し、その電極と導通をとる必要がある。そのため、薄板化した水晶に電極を形成するが、薄板化した水晶上の電極に直接接触して導通をとると、破損したり、振動に影響を与えたりした。そのため、エッチングされていない水晶上まで、電極を連続的に形成し、導通をとるのが好ましい。

【0011】しかし、電極の厚さも周波数に影響をあたえてしまうので、電極の厚さは、できるかぎり薄い方が好ましい。そのため、加工形状が急峻な影響で、電極が断線してしまうという問題が発生した。

【0012】また、水晶振動子は、副振動（スプリアス振動）を持っている。この副振動が抑制されることはなく、主振動の近傍に存在すると、異常発振を引き起こす。そのため、水晶振動子では、中心部に向かうほど厚みを厚くし、質量の大きい部分に振動エネルギーを集中させる。このため、水晶振動子はペベル（コンベックス）加工が施されるのが、一般的である。しかし、このような加工は、通常のリソグラフィー工程では、不可能だった。そのため、リソグラフィー工程で薄板化したのちに、再度機械研磨工程にて、ペベル（コンベックス）形状に加工されていた（日経メカニカル2000. 1 no554

40）。しかし、このペベル加工を行うと、割れや加工歪が存在する加工変質層を生じ、表面のあらさが悪化し、振動特性に影響を与えたりした。そのため、再度エッチング加工を行うなど、煩雑な工程が繰り返されていた。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記の問題点は下記の本発明によって解決される。

【0014】即ち、本発明は、水晶素板上に感光性樹脂からなる被膜を形成し、マスクをもちいて露光光により前記樹脂を感光させることによって、所望の形状を形成し、前記樹脂形状を用いて水晶素板を加工する水晶振動子の製造方法であって、前記マスクを透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子の製造方法および、水晶素板上に感光性樹脂からなる被膜を形成し、マスクをもちいて露光光により前記樹脂を感光させることによって、所望の形状を形成し、前記樹脂形状を用いて水晶素板をエッチングし製造されたすべらかな角をもつ段差形状かつ／およびペベル加工形状または、コンベックス加工形状を持つことを特徴とする水晶振動子であって、前記マスクを透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子により、電極の断線や、副振動の発生などの問題を解決できる。

【0015】更に、本発明に係る第1から8による水晶振動子のうち少なくとも1つを用いるQCMまたさらに、前記QCMを用いるバイオチップにより、高感度高性能なQ CMセンサーおよびバイオチップを提供できる。特に、生化学物質を固定化し、それに特異的に吸着する酵素、抗体、たんぱく質、ホルモンなどの化学物質を測定を高感度高性能にすることができる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】（実施例1）図1は本発明の実施例を表す図面である。同図において11は40μm厚まで、機械加工により加工され、研磨されたATカット水晶

素板である。水晶素板11に感光性樹脂である厚膜レジスト（AZ-P4620（東京応化製））12を10μmの厚さに塗布し、図1（a）とする。

【0017】図1（b）のように、最終的に望ましい段差形状（例えば、角がすべらかで傾斜角度が75°）が得られるように、レジスト12を、透過した露光光の透過率分布が制御されるよう設計されたマスク13を介して水銀ランプ等で露光し、12Aのようなレジスト形状を得、図1（c）となる。

【0018】そのためには、マスクの透過率分布とレジストの形状の相関、および、レジストと水晶のエッティング選択比を先に求めておく必要がある。これらの条件をもとに設計されたマスク13を用意する。マスク13は、透過率の分布をもつものであれば、13Aのように露光光を吸収する吸収材の膜厚が制御されているものでも構わない。13Bのように、吸収材の濃度が制御されているものでもかまわない。13Cのように、厚さも素材も同じ材料の吸収材で、用いる露光光で解像不可能な小さな面積の空間分布によって制御されているものでもかまわない。

【0019】レジスト12Aを元に、RIE（リアクティブイオンエッティング）装置内にて、反応性ガス例えばCHF<sub>3</sub>をもちいて、エッティングする。レジストに対し、水晶を3倍の深さにエッティングすることができるので、30μmの水晶をエッティング除去し、図1（d）のように厚さ10μm程度の水晶振動子を得ることができた。段差の傾斜角度は75°。更に、角は、ゆるやかに設計され、設計どおりに形成されている。

【0020】更に、水晶振動子の両面に0.1μm厚の電極14を形成し、図1（e）とする（平面図、図1（f））。水晶の発振は、電極が両面に形成されている薄膜部のみで起こり、かつ薄い電極でも断線することなく、導通をとることができた。以上のような製法で作製した水晶振動子により、基本波で145MHzの高周波を得ることができた。

【0021】（実施例2）図2は第2の実施例を表す図面であり、同図において21は200μm厚まで、機械加工により加工され、研磨されたATカット水晶素板である。水晶素板21にエッティングマスク25となるアルミニウム（エッティング耐性が得られれば金属膜などでもよい）を成膜する。感光性樹脂である通常よく用いられているレジスト（OFPR-800（東京応化製））22を1μmの厚さに塗布し、図2（a）とする。

【0022】図2（b）のように、通常用いられるCrマスク23（透過率制御なし）を水銀ランプ等でレジストを露光し、図2（c）のようにレジストをパターニングする。前記のレジストパターンを元にまず、薬品（レジスト現像液または熱リソフローリン酸）を用いてエッティングしたり、プラズマなどを用いるドライエッティング装置を用いてまずエッティングマスク25であるアルミニウムを加工し、図2

(d) とする。図2(e)のように、エッティングマスク25を元に水晶素板21を加工し、 $15\mu m$ 厚の水晶を得る。

【0023】通常、水晶素板エッティング時にレジストもエッティングされる。エッティングには、実施例1と同様にドライエッティング装置をもちいてもよいが、フッ酸、フッ化アンモニウム混合液などを用いて、ウェットエッティングしてもよい。

【0024】更に、図2(f)のように、レジスト22('OFPR-800(東京応化製)')を $1\mu m$ の厚さに塗布し、透過率が制御されたマスク23'を用いて、レジスト22'を露光する。その結果、図2(g)のようなレジスト形状が得られる。

【0025】そのレジスト形状を元にドライエッティングし、図2(h)のような、ペベル形状を得ることができる。レジストや水晶のエッティング比率を変えることによって、所望のペベル形状を得ることができる。更に、エッティングマスク25を剥離し、図2(i)とする。

【0026】エッティングマスク25が残存している場合を説明したが、レジストをマスクとしても構わない。

【0027】更に、図2(j)のように、水晶振動子の両面に断線しないように、少し厚めの電極24を形成する。以上のような製法で作製した水晶振動子により、副振動もなく、基本波で $100 MHz$ の良好な高周波を得ることができた。

【0028】(実施例3) 図3は第3の実施例を表す図面である。

【0029】実施例1と同様(図1(a)～(d))に、水晶板31を断面の傾斜部をもつよう加工し、図3(a)とし、実施例2(図2(f)～(j))のようにして、ペベル加工を形成し、図3(b)とする。また、図3(c)の33のようなマスクを用いて、傾斜部とペベル加工を同時に形成しても構わない。本実施例では、 $30\mu m$ 厚まで、機械加工により加工され、研磨されたATカット水晶素板を $5\mu m$ の厚さに加工した。

【0030】更に、図3(d)のように水晶振動子の両面に電極34を形成する。以上のような製法で作製した水晶振動子により、薄い電極でも断線することなく、導通をとることができ、副振動もなく、基本波で $255 MHz$ の高周波を得ることができた。

【0031】(実施例4) 図1(f)、図4、5は第4の実施例を説明する図面である。本実施例1から3のいずれか1つの水晶振動子を用いてQCM型センサを、バイオセンサとしてたとえば抗原-抗体反応に応用する。センサ部が1つのときの代表的なQCMセンサは図1(f)のようであり、センサ部を複数もつマルチチャンネルQCMセンサは図4に示す。

【0032】マルチチャンネルQCMセンサを作製する場合にも、実施例1～3のプロセスは、マスクデザインをかえるのみで同じ工程で作製することができる。検出用

チャネル2(または電極部14)には、特定の抗体7のみを捕獲する抗原を含む膜6をチャネル電極上に固定化する(図5参照)。

【0033】このバイオセンサの応用例には、抗原-抗体反応のほか、さまざまな生化学反応に応用できるが、この電極上に固定化する膜には、分析対象となる物質のみに吸着することのできる物質を用いる。

【0034】センサ振動子をサンプル溶液(あるいはガス)8に浸漬し、サンプル溶液(あるいはガス)8中に、前述したようなチャネル上に固定化した膜によって捕獲可能な物質が含まれている場合、該当するチャネル上にその物質が捕獲され、その結果としてチャネル電極上の質量変化が生じ、共振周波数の変化を通じて、対象物の捕獲量を同定することができる。

【0035】なおマルチチャンネルQCMセンサの各チャネルの共振周波数における発振動作は、同時にやってもよい。同時に行わなくても、チャネルごとに順次発振させてもよい。この場合真のリアルタイム計測ではないが、チャネル相互間の干渉を軽減することができる。

【0036】このようなバイオセンサとして、QCM(Quartz Crystal Microbalance)を用い、更にその水晶振動子として、本発明の透過率を制御したマスクをもちいて加工した水晶を用いることによって、高感度、高性能なバイオセンサを得ることができた。

【0037】(実施例5) 図6は実施例5を説明する図である。図6は、マルチチャネルQCMバイオセンサを、Lab-on-a-Chipのような、多機能型の小型システムに組み込んだ例の概要を示している。この例では、サンプル導入口3から分析対象の溶液あるいはガスをセンサシステムに入れ、前処理要素4においてサンプルの分離、抽出処理を施し、センサ部に導入される。

【0038】前処理工程には、その他混合/反応、フィルタ、バルブなどさまざまな機能が必要な場合があるが、ここではそれらの詳細は述べない。また前処理工程に、反応など特別な試薬が必要な場合があり、別途その試薬を導入する経路や導入口が必要な場合もある。一方、サンプルの移動には、ポンプによる機械的なものや、電気浸透などを利用した電気的なものなどが広く用いられる。

【0039】センサ部には、マルチチャネル用に配列されたQCMセンサがあり、それぞれのチャネルには配線が施してある(図6では、裏面側の配線は示していない)。検出を終えたあとのサンプル溶液あるいはガスは、排出口5より排出される。

【0040】以上のようなLab-on-a-Chipに、本発明の水晶をセンサとしてもちいることによって、高感度、高性能なバイオセンサシステムを得ることができた。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように水晶素板上に感光性樹脂からなる被膜を形成し、マスクをもちいて露光光に

より前記樹脂を感光させることによって、所望の形状を形成し、前記樹脂形状を用いて水晶素板を加工する水晶振動子の製造方法であって、前記マスクを透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子の製造方法および、水晶素板上に感光性樹脂からなる被膜を形成し、マスクをもちいて露光光により前記樹脂を感光させることによって、所望の形状を形成し、前記樹脂形状を用いて水晶素板をエッチングし製造されたすべらかな角をもつ段差形状かつ／およびペベル加工形状または、コンベックス加工形状を持つことを特徴とする水晶振動子であって、前記マスクを透過した露光光の透過率分布が制御されていることを特徴とする水晶振動子により、電極の断線や、副振動の発生などの問題を解決できる。

【0042】更に、本発明に係る第1から8による水晶振動子のうち少なくとも1つを用いるQCMセンサまたさらに、前記QCMセンサを用いるバイオチップにより、高感度高性能なQCMセンサおよびバイオチップを提供することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施例に係る製造工程と構造を説明する図である。

【図2】 本発明の第2の実施例に係る製造工程と構造

を説明する図である。

【図3】 本発明の第3の実施例に係る構造を説明する図である。

【図4】 本発明の第4の実施例に係る構造を説明する図である。

【図5】 本発明の第4の実施例に係るバイオチップ上の化学反応の概要図である。

【図6】 本発明の第5の実施例に係る構造を説明するための図である。

【図7】 従来の製造工程と構造を説明する図である。

#### 【符号の説明】

1、11、21、31、71 水晶板

2 検出用チャネル

3 サンプル導入口

4 前処理要素

5 廃出口

6 捕獲膜

7 分析対象物質

8 サンプル溶液

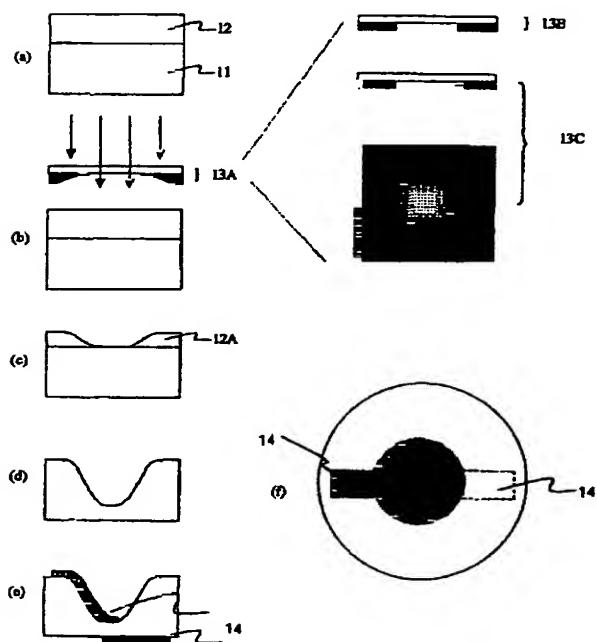
12、22、72 レジスト

13、23、33、73 マスク

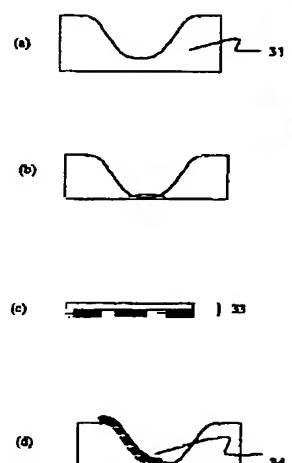
14、24、34 電極

25、75 エッチングマスク

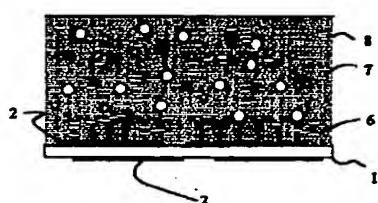
【図1】



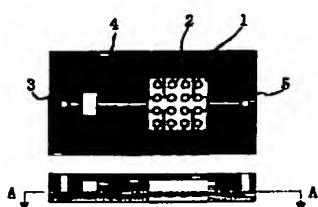
【図3】



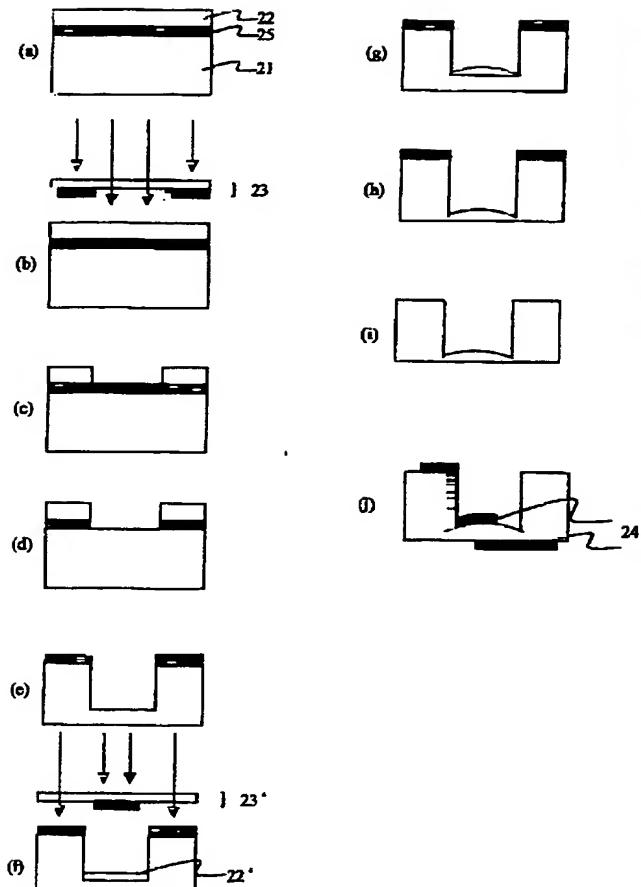
【図5】



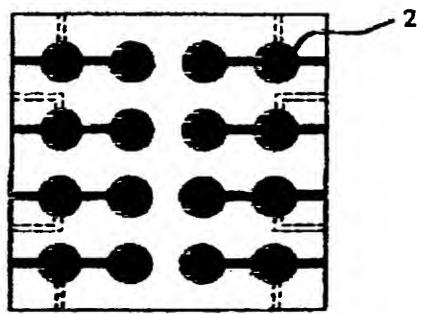
【図6】



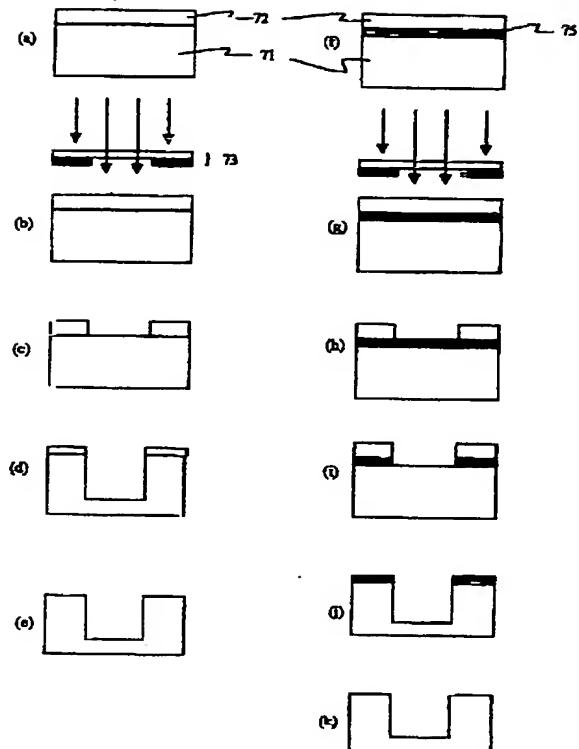
【図2】



【図4】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H03H 3/02

識別記号

F I  
H01L 41/08

(参考)

C